S0279QF11US

明細書

シリコン薄膜の形成方法

5 発明の詳細な説明

関連出願

関連出願として、本願出願の対応外国基礎出願である2000年12月28日に された日本国特許出願JP2000-402809を本出願に対する参照として 10 加入する。

技術分野

本発明は、化学気相成長 (CVD) 法によりシリコン薄膜を形成する方法に係る。 特に、本発明は、パターニングをせずに薄膜素子を形成することができるシリコン 75 薄膜形成方法に関する。

背景技術

一般に、集積回路や薄膜トランジスタ等の製造工程では、モノシランガスやジシランガスを用いて、化学気相成長法によりシリコン薄膜を形成することが行われていた。ポリシリコン薄膜は熱CVD法により、アモルファスシリコン薄膜はプラズマCVD法により成膜されている。そして、所定パターンのシリコン薄膜を得るために、基板全面にシリコン薄膜を成膜した後、レジストを用いたフォトリソグラフィーとエッチングで不要な部分を除去するパターニング工程を行っていた。

しかしながら、上述のCVD法による成膜工程とパターニング工程とでシリコン 25 薄膜パターンを形成する方法には、以下の問題点がある。

すなわち、i) 毒性および反応性が高いガス状の水素化ケイ素を用いるため、圧力容器や真空装置が必要である。ii)特にプラズマCVD法では、複雑で高価な高周波発生装置や真空装置等が必要である。iii)パターニング工程はプロセスが複雑であり、原料の使用効率も低く、レジストやエッチング液等、大量の廃棄物が発生

する。iv) CVD装置は高価であり、しかも真空系やプラズマ系に多大のエネルギーを消費するため、成膜コストが高い。

このため、近年、真空装置を使用せずにシリコン薄膜を形成する方法が提案されている。例えば、特開平9-237927号公報には、アルキル基を含有するポリシランの溶液を基板上に塗布した後、ポリシランを熱分解してシリコン膜を遊離させる方法が開示されている。しかしながら、この方法では、原料のポリシランを構成する炭素がシリコン薄膜に残存するため、電気特性に優れたシリコン薄膜が得られないという問題がある。

これに対して、特開 2000-12465 号公報には、膜形成面に液体原料が塗布された第 1 のシリコン膜被形成体と、第 2 のシリコン膜被形成体とを、互いの膜形成面同士を対向させて配置することにより、第 1 のシリコン膜被形成体と第 2 のシリコン膜被形成体の両方の膜形成面に、一度にシリコン膜を形成する方法が開示されている。液体原料としては、炭素を含まない珪素化合物である、一般式 Si_nH_m 成いは Si_nH_m ($3 \le n \le 7$) で表されるシランの液状体を使用している。

この公報には、第1のシリコン膜被形成体の膜形成面には、塗布されている液体 原料の分解反応によってシリコン膜を形成し、第2のシリコン膜被形成体の膜形成 面には、第1のシリコン膜被形成体の膜形成面上の液体原料の気化物の分解反応に よってシリコン膜を形成する、と記載されている。

しかしながら、上記いずれの公報に記載の方法でも、所定パターンのシリコン**薄** - 膜を得るためには、薄膜形成後にパターニング工程を行う必要がある。

発明の概要

本発明は、このような従来技術の問題点に着目してなされたものである。すなわち、少量の原料液体で基板の一部にシリコン薄膜を形成し、薄膜形成後にパターニングを行わなくても所定パターンのシリコン薄膜が得られる方法を提供することを課題とする。

本発明は、液体配置面の一部分または複数部分に、珪素と水素とで構成される環状シランおよび/または環状シランの誘導体からなる珪素化合物を含む液体を配置するステップ、および液体から珪素化合物を気化させて薄膜形成面に当該珪素化

80279QF11US

合物を供給することによりシリコン薄膜を形成するステップを備えるシリコン薄膜の形成方法である。

この方法によれば、薄膜形成面上に部分的に、つまり液体配置位置の近傍にのみシリコン薄膜を形成することができる。例えば、この液体を、薄膜形成面における素子形成領域の近傍のみ配置することにより、薄膜形成面の素子形成領域とその近傍にのみシリコン薄膜が形成される。このため、大面積の基板のごく一部にのみシリコン薄膜を形成する場合でも、薄膜原料の使用量を極少量にすることができる。

図面の簡単な説明

10 図1は、本発明の第1実施形態の方法を説明する製造工程断面図である。 図2は、本発明の第2実施形態の方法を説明する製造工程断面図である。

発明の実施するための最良の形態

以下、本発明を実施するための最良の実施形態について説明する。

15 (第1実施形態)

20

25

本発明の第1実施形態は、同一基板面上に薄膜形成面および液体配置面を設けて シリコン薄膜を形成する第1の発明に関する。本発明の概念は以下の通りである。

すなわち第1の発明は、液体配置面の一部分または複数部分に、珪素と水素とで 構成される環状シランおよび/または環状シランの誘導体からなる珪素化合物を 含む液体を配置するステップ、および液体から珪素化合物を気化させて薄膜形成面 に当該珪素化合物を供給することによりシリコン薄膜を形成するステップを備え るシリコン薄膜の形成方法に関する。特に、本第1の発明では、薄膜形成面を、液 体配置面と同じ面としている。この発明によれば、シリコン薄膜を形成する基板の みを用いて、液体配置のためのダミーの基板を用いずにシリコン薄膜を形成するこ とができる。

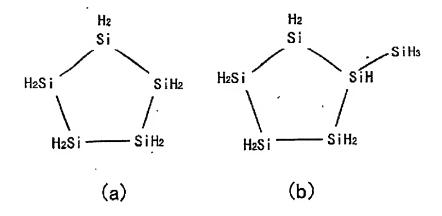
ここで、本発明におけるシリコン薄膜の形成は、微視的には化学気相成長法(CVD法)によって薄膜を形成する場合と類似の作用による。本明細書で「化学気相成長」という場合には、一般的なCVD法を意味するのではなく、この部分的に行われる気相成長を指すものとする。

15

S0279QF11US

ここで本発明で使用可能な「珪素化合物」としては、シクロペンタシラン、シリルシクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シリルシクロペキサシラン、シクロヘアタシラン、1,1'ービスシクロペンタシラン、1,1'ービスシクロペンタシラン、1,1'ービスシクロペンタシラン、1,1'ービスシクロペキサシラン、1,1'ージクロプタシリルシクロペンタシラン、1,1'ーシクロプタシリルシクロペンタシラン、1,1'ーシクロプタシリルシクロペンタシリルシクロペプタシラン、1,1'ーシクロペンタシリルシクロペキサシラン、1,1'ーシクロペンタシリルシクロペプタシタン、1,1'ーシクロペキサシリルシクロペプタシラン、スピロ[2,2]ペンタシラン、スピロ[3,3]ペプタシラン、スピロ[4,4]ノナシラン、スピロ[4,5]デカシラン、スピロ[4,6]ウンデカシラン、スピロ[5,5]ウンデカシラン、スピロ[5,6]ドデカシラン、スピロ[6,6]トリデカシラン等が挙げられる。

例えば、本発明の方法において使用される「珪素化合物を含む液体」としては、 下記の化学式(a)で表されるシクロペンタシランおよび/または下記の化学式 (b)で表されるシリルシクロペンタシランが有機溶剤に溶解している溶液を用い ることが好ましい。



本発明の方法においては、液体を配置するステップを行う前に、シリコン薄膜を 20 選択成長させるために、薄膜形成面に化学気相成長に対して活性な領域と不活性な 領域とを形成するステップをさらに備えていてもよい。 化学気相成長に対して活性な領域と不活性な領域の形成するステップは、Rをアルキル基の末端側の水素がフッ素で置換されているフルオロアルキル基およびXをアルコキシ基またはハロゲン基とした場合に、ヒドロキシル基が存在している薄膜形成面に、一般式RSiX。で表されるシラン誘導体を用いて自己組織化膜を形成するステップと、化学気相成長に対して活性な領域と不活性な領域とを形成するために、自己組織化膜に物理的処理を行って化学気相成長に対して活性な領域とする部分の自己組織化膜を除去するステップと、を備えることが好ましい。これにより、薄膜形成後のパターニング工程を行わずに、所定パターンのシリコン薄膜を得ることができる。

10 ヒドロキシル基が存在している薄膜形成面に気体または液体のシラン誘導体(R SiX₃)を共存させると、先ず、Xが空気中の水分で加水分解されてフルオロアルキルシラノール(RSi(OH)₃)となる。このシラノールのヒドロキシル基と膜形成面のヒドロキシル基との脱水反応によってシロキサン結合が生じ、フルオロアルキル基(R)を外側に向けた単分子膜(自己組織化膜)が膜形成面に形成される。この自己組織化膜の表面は、フルオロアルキル基の存在によって不活性な状態(表面エネルギーが低く、反応性が低い状態)となる。

したがって、物理的処理で自己組織化膜が除去された薄膜形成面の部分は、化学 気相成長に対して活性な領域となり、薄膜形成面の自己組織化膜が残っている部分 は、化学気相成長に対して不活性な領域となる。

20 なお、一般式RSiX。で表されるシラン誘導体としては、例えば、(ヘプタデカフルオロー1,1,2,2ーテトラヒドロ)デシルートリエトキシシラン、(ヘプタデカフルオロー1,1,2,2ーテトラヒドロ)デシルートリメトキシシラン、(トリデカフルオロー1,1,2,2ーテトラヒドロ)オクチルートリメトキシシラン、(トリデカフルオロー1,1,2,2ーテトラヒドロ)オクチルートリエト キンシシラン等のフルオロアルキルアルコキシシランを使用することが好ましい。また、本発明において「自己組織化膜」とは、膜形成面の構成原子と結合可能な官能基が直鎖分子に結合されている化合物を、気体または液体の状態で膜形成面と共存させることにより、官能基が膜形成面に吸着して膜形成面の構成原子と結合し、直鎖分子を外側に向けて形成された単分子膜である。この単分子膜は、化合物の膜

S0279QF11US

形成面に対する自発的な化学吸着によって形成されることから、自己組織化膜と称される。

なお、自己組織化膜については、A. Ulman 著の"An Introduction to Ultrathin Organic Film from Langmuir-Blodgett to Self-Assembly," Academic Press Inc. Boston, 1991 の第3章に記載されており、この記載を本明細書に参照として加入する。

ここで物理的処理としては、例えば、フォトマスクを介した紫外線照射または必要な部分への電子線照射が挙げられる。

本発明の方法においては、液体を配置する工程はインクジェット法で行なうこと が好ましい。インクジェット法としては、ピエゾインクジェット法の他、バブルインクジェット法でもよい。

本発明の方法においては、珪素化合物の気化工程を基板の液体配置面と平行に、 不活性ガス(窒素ガス等)、水素ガス、または不活性ガスと水素ガスの混合ガスを 流しながら行うことが好ましい。これにより、シリコン薄膜を形成する薄膜形成面 に液体を配置する場合には、配置された液体からの気化物を液体配置位置の周囲に 容易に向かわせることができる。

本発明の方法における液体配置面および薄膜形成面を提供する基板としては、シリコン (Si) ウエハ、石英板、ガラス板、プラスチックフィルム、金属板等が挙げられる。これらの基板の表面に、半導体膜、金属膜、誘電体膜、有機膜等が形成されているものを用いてもよい。

(実施例)

30

次に、本第1実施形態の実施例を、図1を用いて説明する。

先ず、ガラス基板1の薄膜形成面11に紫外線を照射して、薄膜形成面11をクリーニングする。紫外線の照射条件は、クリーニングに適する波長、強度および時間で行う。例えば、この条件として、紫外線の波長172nm、照度10mW/c m^2 、照射時間10分とした。この処理により、ガラス基板1の薄膜形成面11は、全面にヒドロキシル基が存在する状態となる。

次に、化学気相成長に対して活性な領域と不活性な領域とを形成するステップとして、ヒドロキシル基が存在している薄膜形成面に、一般式RSiX。で表されるシラン誘導体を用いて自己組織化膜を形成する。具体的には、この状態のガラス基

板1を密閉空間内に入れ、この密閉空間内に、液状の(トリデカフルオロー1,1,2,2ーテトラヒドロ)オクチルートリエトキシシラン(以下、「FAS13」と称する。)を所定量、例えば0.5ミリリットル入れた蓋のない容器を置いて、室温で所定時間、例えば48時間放置した。ここで、FAS13の化学式(示性式) は、 $CF_3(CF_2)_5(CH_2)_2Si(OC_2H_5)_3$ である。

この処理により、密閉空間内は、容器内から気化したFAS13の雰囲気となる。そして、FAS13のエトキシ基が加水分解されて生じたシラノールのヒドロキシル基とガラス基板1の薄膜形成面11のヒドロキシル基との脱水反応によって、シロキサン結合が生ずる。その結果、図1のST1に示すように、48時間放置後に取り出したガラス基板1の薄膜形成面11の全面にはフルオロアルキル基(CF。(CF₂)。(CH₂)。)が外側に向いた状態で単分子膜(自己組織化膜)30が形成された。この単分子膜30の表面は、化学気相成長に対して不活性な状態になっている。

次に、化学気相成長に対して活性な領域と不活性な領域とを形成するために、前 記自己組織化膜に物理的処理を行って化学気相成長に対して活性な領域とする部 分の自己組織化膜を除去する。この物理的処理として、ここではフォトマスクを介 した紫外線照射をした。

例えば、図1のST2に示すように、線状の紫外線遮蔽部61と紫外線透過部6 2とが交互に配置された、ラインアンドスペースと称されるパターンが形成されているフォトマスク6を用意した。次いでこのフォトマスク6を介して単分子膜30 に紫外線2を所定の照射条件で照射した。

紫外線の照射条件は、単分子膜 30 を除去させうるような条件、例えば、紫外線の波長 172 nm、照度 10 mW/c m²、照射時間 10 分とした。ここでは、フォトマスク 6 のラインアンドスペースのライン幅(紫外線遮蔽部 6 1 をなす線の

幅)を30μm、ライン間隔(紫外線透過部62をなす線の幅)を20μmとした。 フォトマスク6は、例えば、石英基板にクロムパターンを形成することにより作製 する。この石英基板の波長172nmの紫外線透過率は約60%であった。

この処理により、図1のST3に示すように、単分子膜30の紫外線透過部62 の真下に配置されていた部分が除去されて、線状の開口部31を有する単分子膜パターン30aが、ガラス基板1の薄膜形成面11に形成された。この単分子膜パタ 10

ーン30 a の開口部31には、ガラス基板1の薄膜形成面11 a が露出している。 この露出面11 a にはヒドロキシル基が存在しており化学気相成長に対して活性 な状態にある。一方、薄膜形成面11の単分子膜が残っている部分(単分子膜パタ ーン30 a の表面)は化学気相成長に対して不活性な状態にある。そのため、この が分子膜パターン30 a により、ガラス基板1の薄膜形成面11に、化学気相成長 に対して活性な領域と不活性な領域が形成されているのである。

なお、ここでは紫外線照射をフォトマスク上から行うことにより選択的に単分子 膜30を除去したが、紫外線照射手段が紫外線を特定領域のみに照射可能に構成さ れているなら、フォトマスクを利用しなくてもよい。また、紫外線の代わりに、必 要な部分への電子線照射で単分子膜を除去してもよい。

次に、基板表面(薄膜形成面であり液体配置面でもある)の一部分または複数部分に珪素と水素とで構成される環状シランおよび/または環状シランの誘導体からなる珪素化合物を含む液体を配置する。具体的には、例えば、原料液体として、トルエン100gにシクロペンタシラン8gとシリルシクロペンタシラン1gを溶解させた溶液(以下、この溶液を「シクロシラン溶液」と称する。)を用意した。そして、図1のST4に示すように、単分子膜パターン30aが形成されたガラス基板1を窒素雰囲気中に配置し、シクロシラン溶液を、単分子膜パターン30aの多数の開口部31に、パターン一つ置きにインクジェット法により吐出して液滴5を配借した。

20 次に、この液体から珪素化合物を気化させて薄膜形成面に珪素化合物を供給する。 具体的には、液体配置面と略平行に、不活性ガス、水素ガス、および不活性ガスと 水素ガスの混合ガスからなる群から選ばれる一のガスを流す。本実施形態では窒素 ガスを利用する。

例えば、図1のST4に示すように、ガラス基板1の薄膜形成面11と平行に窒素ガスを流しながら、ガラス基板1を所定の温度、例えば350℃に加熱して所定時間、例えば10分間保持した。これにより、シクロシラン溶液からなる液滴5の一部が気化して気体状のシクロペンタシランおよびシリルシクロペンタシランとなり、この気体が単分子膜パターン30aの液滴5が配置されていない開口部31内に供給された。

そして、この気体が熱により分解されて前記開口部31内にシリコンが堆積し、図1のST5に示すように、前記開口部31内にシリコン薄膜50が形成された。一方、単分子膜パターン30aの表面、すなわち単分子膜残存部には、シリコン薄膜50が形成されない。シリコン薄膜50の膜厚は例えば20nmとなった。

なお、液滴5が配置された開口部31内では、気化しなかったシクロシラン溶液 中のシクロペンタシランおよびシリルシクロペンタシランが熱分解されて、例えば 厚さが50nmのシリコン膜51が形成された。

以上のように、第1実施形態の方法によれば、シクロシラン溶液を基板上に部分的に配置して気化させることにより、少量の原料液体で基板の一部に、CVD法により容易にシリコン薄膜を形成することができる。

また、液体の配置をインクジェット法で行っているため、液体の配置が簡単にしかも精度よくできる。

さらに、シクロシラン溶液を配置する前に、薄膜形成面に単分子膜パターンを形成して、単分子膜パターンの開口部にシリコン薄膜を選択成長させているため、薄膜形成後のパターニング工程を行わずにシリコン薄膜パターンを得ることができる。

(第2実施形態)

本発明の第2実施形態は、第1基板に液体配置面を設けて第2基板の薄膜形成面上にシリコン薄膜を形成するものである。本発明の概念は以下の通りである。用語の定義や変形例については上述した第1実施形態の第1の発明と同様であるため、その記載をそのままこの第2の発明についても適用する。

本第2の発明は、液体を配置するための第1基板上の一部分または複数部分に、 珪素と水素とで構成される環状シランおよび/または環状シランの誘導体からな る珪素化合物を含む液体を配置するステップと、薄膜を形成するための第2基板に おける薄膜形成面を第1基板の液体配置面と対向させて配置するステップと、第1 基板上の液体配置面に配置された液体から珪素化合物を気化させて第2基板の薄 膜形成面に供給するステップと、を備えるシリコン薄膜の形成方法である。

この方法によれば、2枚の基板を用いる方法にかかるコストを低減することができる。

本発明の方法においては、第1の発明と同様に、珪素化合物の気化工程を基板の 液体配置面と平行に、不活性ガス(窒素ガス等)、水素ガス、または不活性ガスと 水素ガスの混合ガスを流しながら行うことが好ましい。これにより、第2基板に向 かう気化物の量を制御することができ、形成されるシリコン薄膜の膜厚を制御する ことができる。

ここで第2の発明における珪素化合物を気化させるステップは、第2基板を、薄膜形成面が珪素化合物の気化物を分解可能な温度になるように加熱し、この加熱によって第2基板から放射される熱で第1基板を液体から珪素化合物が気化する温度に加熱するものである。

本発明の方法における第1基板および第2基板としては、第1の発明と同様に、 シリコン(Si)ウエハ、石英板、ガラス板、プラスチックフィルム、金属板等が 挙げられる。これらの基板の表面に、半導体膜、金属膜、誘電体膜、有機膜等が形 成されているものを用いてもよい。

(実施例)

20

15 次に、本第2実施形態の実施例を、図2を用いて説明する。原則として、第1実 施形態と同様に考えられる部分ではその説明を簡単にする。

まず、2枚のガラス基板を用意し、両ガラス基板の一方の面に、FAS13を用い第1実施形態と同じ方法で、単分子膜(自己組織化膜)からなるパターンを形成する。すなわち、第1基板8の液体配置面81と第2基板7の薄膜形成面71とに第1実施形態の方法を適用し、それぞれ向かい合わせた時に同じ形状となる単分子膜のパターン30a,30bを形成した(図2のST1参照)。例えば、フォトマスクとしては、直径50μmの円形の紫外線透過部が5mmピッチで格子状に配列しているものを用いた。このようなフォトマスクを利用することにより、単分子膜パターン30a,30bも、円形の開口部31が格子状に配列された形状となる。

25 ここでは好ましい態様として、フォトマスクの四隅に位置合わせ用のマークを形成し、これらのマークを単分子膜パターン30a,30bに転写した。

次に、第1実施形態と同様の方法で、第1基板上に液体を配置する。すなわち、 第1基板8を、窒素ガス雰囲気内に、単分子膜パターン30aが形成されている面 (液体配置面)81を上側にして置いた。そして、単分子膜パターン30aの全て 10

15

20

25

の開口部31内に、インクジェット法により第1実施形態と同じ液体(シクロシラン溶液)を吐出して、液滴5を配置した(図2のST1参照)。

次に、第2基板における薄膜形成面を前記第1基板の液体配置面と対向させて配置する。すなわち、図2のST1に示すように、第2基板7を単分子膜パターン30bが形成されている薄膜形成面71を下側に向けて、第1基板8の上方に所定の間隔(例えば1mm)を開けて平行に配置した。この配置の際に、各基板8,7の単分子膜パターン30bに形成されている位置合わせ用のマークを合わせて、第2基板7の単分子膜パターン30bの薄膜形成面71が露出している開口部31と、第1基板8の単分子膜パターン30aの液滴5が配置されている開口部31とを合わせた。

次に、第1基板上の液体配置面に配置された液体から珪素化合物を気化させて第2基板の薄膜形成面に供給する。具体的には、第2基板を、薄膜形成面が珪素化合物の気化物を分解可能な温度になるように加熱し、この加熱によって第2基板から放射される熱で第1基板を液体から珪素化合物が気化する温度に加熱した。

例えば、図2のST2に示すように、両基板7,8の間に基板面と平行に窒素ガスを流しながら、第2基板7を、珪素化合物の気化物を分解可能な温度、例えば450℃に加熱して10分間保持した。これにより、第1基板8は第2基板7から放射された熱で間接的に加熱され、第1基板8上のシクロシラン溶液からなる液滴5から一部が気化して、第2基板7の単分子膜パターン30bの開口部31内に供給された。

液滴5から気化した気体状のシクロペンタシランおよびシリルシクロペンタシランは熟により分解されて、第2基板7の単分子膜パターン30bの開口部31内にシリコンが堆積していき、図2のST3に示すように、この開口部31内にシリコン薄膜50が形成された。単分子膜パターン30bの表面(単分子膜残存部)にはシリコン薄膜50が形成されない。シリコン薄膜50の膜厚は、50nmであった。

なお、第1基板8の開口部31内における液滴5の温度は、シクロペンタシラン およびシリルシクロペンタシランの分解温度に達しなくとも、シクロシラン溶液の 溶剤は全て蒸発する。そのため、第1基板8の開口部31内には、液滴5から気化 ī

15

S0279QF11US

しなかったシクロペンタシランおよびシリルシクロペンタシランからなる油状物 53が残った。

以上のように、第2実施形態によれば、第1実施形態と同様の効果を奏するのに加え、2枚の基板7,8を対向配置して、各液滴5からの気化物を単分子膜パターン30bの各開口部31に向かわせているため、一つの閉口部31内での膜厚の均一性と複数の開口部31間での膜厚の均一性を高くすることができる。

また、第1基板8にも単分子膜パターン30aを形成することにより、液体配置面81に液滴の配置領域(開口部31)を形成して、各開口部31内に液滴5を配置しているため、このような領域の形成を行わない場合と比較して、原料の使用量をより少なくすることができる。

また、液滴配置の位置精度を高くすることができる。

さらに、第2基板7のみを直接加熱し、この第2基板7から放射された熱で、第 1基板8を間接的に加熱しているため、加熱にかかるコストを低減することができ る。

(産業上の利用可能性)

以上説明したように、本発明によれば、液体配置面に部分的に設けられた液体から珪素化合物を気化させてシリコン薄膜を直接形成するので、パターニング処理を不要とすることができる。

また、本発明によれば、薄膜形成の必要部分に液体を配置すればよいので、使用 20 する液体の量を少なくすることができる。

さらに、液体の配置をインクジェット法で行うことにより、液体の配置が簡単に しかも精度よくできる。

さらにまた、自己組織化膜を利用して薄膜形成面に活性な領域と不活性な領域と を形成するので、シリコン薄膜のパターンを精度よく形成することができる。

25 また、液体配置面と薄膜形成面とを別の基板にすることにより、均一にシリコン 薄膜を形成することができる。